

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-069091

(43)Date of publication of application : 25.04.1983

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 56-169035

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1981

(72)Inventor : MAEKAWA SEIICHI
OGATA YASUHIRO

(54) HEAT SENSITIVE RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat sensitive recording paper which affords a clear and high density recording even in a high speed operation without sticking, piling or the like by applying a heat sensitive color developing layer on a base paper with a low density while the coated surface thereof is large in the optical contact rate.

CONSTITUTION: A wood pulp such as LBKP is beaten at 300W400cc in terms of Canada standard freeness and made a paper with addition of a filler, a sizer and the like. The paper is pressed to make a wet paper with a water content 50W 70% generally, which is pressed dry preferably with a Yankee dryer to finish a base paper whose coated surface is more than 15% in the optical contact rate with a density of less than 0.9g/cm³. Then, for example, a coat liquid in which a heat sensitive color developing material made up of an electron donating colorless dye and an electron accepting compound is dispersed in the form of fine particles is applied on the base paper to produce the intended recording paper having a heat sensitive color developing layer. The base paper is preferably 15W25g/m² in cobb size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—69091

⑫ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号 庁内整理番号
6906-2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 感熱記録紙

⑮ 特願 昭56—169035
⑯ 出願 昭56(1981)10月22日
⑰ 発明者 前川征一
富士宮市大中里200番地富士写

真フィルム株式会社内

⑱ 発明者 糸方安弘
富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内
⑲ 出願人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

明細書の争駁(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称 感熱記録紙

2. 特許請求の範囲

帶度0.1タ/ cm²以下で、塗布される面の光学的接熱率がノタ等以上の原紙に、感熱発色層を塗布したことを特徴とする感熱記録紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱ヘッド、熱ペンなどによる記録を行なう感熱記録紙に関するものであり、特に熱ヘッドと感熱発色層とのステイツキング、熱ヘッドへのペイリングがなく、高速記録においても、鮮明で濃度の高い記録が得られる感熱記録紙に関するものである。

近年、ファクシミリ、プリンターなどの発達は著しく、特に、特公昭キター/タのタなどに記載されているようなグラスクルバイオレットラクトンなどの無色染料とフェノール化合物を塗布した感熱記録紙と熱ヘッドとの組合せによる感熱記録方式が、これらの装置に広く採用されている。

この感熱記録方式は、記録紙が一次発色であり、

現像が不要、記録装置が簡易化できる、記録紙、記録装置のコストが安い、ノンインパクトであり、騒音がない、などの多くの利点があり、低速の記録方式としての地位を確立した。しかし、感熱記録の大きな欠点は、蓄電記録など他の記録方式に比して記録速度が遅いことであり、採用範囲が高濃記録に限、及んでいないのが現状である。

感熱記録において、高速記録が出来ない最も大きな原因は、熱ヘッドとこれに接触する感熱記録紙の間の熱伝導が充分に行なわれず、充分な記録濃度が得られないことである。ドット状の電気抵抗熱体が集合した熱ヘッドは記録信号により発熱し、熱ヘッドに接触している感熱発色層を加熱、発色させる。鮮明で濃度の高い記録を得るためにには、ドット再現性の良いこと、即ち、熱ヘッドと感熱発色層がなるべく密着して、熱伝導が効率良く行なわれ、高濃記録信号に完全に対応して、感熱発色層上に完全に発色した、熱ヘッドのドット発熱体の形状に対応したドットが形成されることが必要である。しかし、現状では、熱ヘッドで既

生する熱量の数パーセントが感熱発色層に伝導されるに過ぎず、感伝導の効率は極めて低い。

熱ヘッドと感熱発色層がなるべく密着するようには、感熱発色層の平滑性を向上させる方法がいくつか提案されている。

特公昭52-220142号には、感熱発色層の表面をペック平滑度で200～1000秒に表面処理することが記載されている。特開昭52-113255号には、ペック平滑度200～1,000秒では5～6ミリ秒程度の熱パルスにしか対応できず、1ミリ秒以下の高速記録には、感熱発色層の表面をペック平滑度で1/10秒以上に平滑化処理することが必要であると記載されている。ペック平滑度を1/10秒以上にすると、圧力により発色カブリが発生するため、使用する原紙をあらかじめ、ペック平滑度1/10秒以上に平滑性を向上させて、発色カブリを防止している。特開昭52-156086では、感熱発色層表面の表面あらさRaを1.1μm以下、光沢度を25%以下にすることが記載されている。

カレンダー処理のもう一つの欠点は、圧力による発色カブリが発生し、記録紙の地軸部分の溝度が大きくなってしまうことである。

また、スーパーカレンダーにより、例えば、ペック平滑度1/1000秒以上に平滑性を向上しても必ずしも記録溝度は向上せず、微少な押量のムラが強調されて、熱ヘッドとの密着が低下し、かえって記録溝度が最大値より低下してしまう場合もある。

原紙または感熱紙のカレンダー処理により、平滑性を向上させると、摩擦が減少し、感熱発色層及び原紙の密着度が向上する。このことは感熱発色層及び感熱発色層と接する原紙層の空隙率が減少することであり、感熱発色層の熱伝導は若干、良化する面はあるが、記録時熱溶融した物質が、感熱発色層表面から、感熱発色層及び調湿する原紙層を通して、内部に浸透することが防げられ、感熱発色層表面に熱溶融物質が多く残り感熱発色層のステイчивィング、熱ヘッドのバイリングの原因となると考えられる。

以上述べた平滑性を向上させるための従来技術はいずれもスーパーカレンダー、マシンカレンダー、グロスカレンダーなどのカレンダー処理のみで感熱発色層の平滑性を向上させている。カレンダー処理は、原紙のみ、または原紙及び感熱紙、または感熱紙のみに行なわれる。これらのカレンダー処理により、平滑性を向上させた感熱紙は、平滑性が向上して記録速度が向上するほど、ステイчивィング、バイリングが増加するので、実際には、平滑性を適当なレベルに抑えて、記録速度とステイчивィング、バイリングを適当にバランスさせている。従来技術では、平滑性のレベルをどこにおいても、記録速度または記録安定性の点で高速記録用には実用性がない。

ステイчивィングとは、熱ヘッドと感熱発色層が密着し、初期音を発生したり、ドット再現性が低下したりする現象であり、バイリングとは感熱発色層の熱溶融物質が熱ヘッドに堆積して、記録速度、ドット再現性の低下をおこす現象であり、いずれも安定した記録を妨害する現象である。

以上のように、カレンダー処理による感熱発色層の平滑化、記録速度向上は、必然的に、ステイчивィング、バイリング、発色カブリに結びつき、両者を満足させることは困難であり、現状では、ステイчивィング、バイリングを少なくして、安定記録性能に重点を置かざるを得ず、高速記録では充分な記録速度が得られていない。

本発明者は、以上述べたような相反する点を解決し、ステイчивィング、バイリングなしに、高速で、鮮明な溝度の高い感熱記録紙を得るために、感熱紙に使用する原紙の平滑性が極めて重要である点に着目して、観察、研究を行なった結果、密度が0.127/m²以下で、光学的吸収率が10%以上の面を有する原紙を使用すると、極めて優れた高速記録性を有する感熱紙が得られることを発見した。

光学的吸収率とは、紙にプリズムを圧着して、その吸収率を光学的に測定した値であり、原則的には、熱ヘッドと感熱紙の密着の程度の目安として、適切な測定値であると考えられる。

測定原理は「光学的接触法を中心とした紙の印刷平滑度の測定法」橋本真平著、大蔵省印刷局研究所報告第29卷第2号613~622頁(昭和52年2月)に記載されている。測定装置としては、例えば東洋精機製作所製、動的印刷平滑度測定装置が使用できる。本発明における光学的接触率は、紙へのプリズムの加圧力 F Kgf/cm²、加圧後10ミリ秒後に測定、測定部長さ L ミリの条件で測定した値である。

本発明に使用する密度0.99/cm³以下、塗布される面の光学的接触率10%以上の原紙は、プレス後の原紙または水分を含ませた紙を平滑な金属表面に圧着して乾燥することにより得られる。この方法によれば、カレンダー處理のように密度が大きくならずに、光学的接触率の大きな原紙を得ることができる。最も好ましい製造法は、ヤンキードライヤーを有する抄紙機を使用して、プレス後の水分2.0~2.5%の原紙をヤンキードライヤーに圧着して、水分10%以下に乾燥する方法である。多筒ドライヤーで抄紙した光学的接触率

が10%以下の原紙であっても、水を塗布または含浸して、水分20%以上とし、ヤンキードライヤーに圧着して、水分10%以下に乾燥することによつても本発明の原紙は得られる。また、原紙の光学的接触率を更に向上させるために、ヤンキードライヤーへの圧着の前に、糊料、高分子接着剤などよりなる液を塗布またはスプレーしても良い。

原紙の光学的接触率が大きくても、機布によつて光学的接触率が大幅に低下してしまうのでは、光学的接触率の大きな原紙を使用する意味はない。しかし、本発明の原紙は機布による光学的接触率の低下が少ないため、密度を大きくせずに光学的接触率の大きな感熱紙が得られる。水性接着液の塗布による平滑性即ち光学的接触率の低下の一つの自安は原紙の水浸伸度である。本発明のヤンキードライヤーで乾燥した原紙は、横方向の水浸伸度が2~6%であり、塗布による光学的接触率の低下が大きく、強力なカレンダー處理を必要とし、密度が大きくなり、ステイツキング、バイリングが増加する方向になつてしまふ。

光学的接触率の大きな感熱発色層を有する感熱紙が得られる。これに対して、多筒ドライヤーで乾燥した普通の原紙は横方向の水浸伸度が3~6%であり、塗布による光学的接触率の低下が大きく、強力なカレンダー處理を必要とし、密度が大きくなり、ステイツキング、バイリングが増加する方向になつてしまふ。

また、水浸伸度の少ない原紙を使用した感熱紙は、記録時の加熱による感熱発色層に接する原紙表面の収縮が少なく、熱ヘッドとの記録時の密着が良好である。水浸伸度は、J.TAPPI No.294eにより測定した値である。

本発明のヤンキードライヤーで圧着、乾燥した原紙は極めて高い光学的接触率を持つにも拘らず、空隙率は大きい。例えば、光学的接触率20%の本発明の原紙の空隙率は30%であるが、光学的接触率20%の多筒ドライヤー乾燥し、スーパー掛けした加工原紙の空隙率は32%である。空隙率は下記の式より計算される。

$$\text{空隙率} = 1 - (\text{紙の見掛けの密度} / \text{紙の真の密度})$$

見掛けの密度は、坪量及びJIS P-2111による原紙の測定値から計算した。真の密度は1.0とした。原紙の空隙率が大きいことは、感熱発色層に接する原紙層が良く、感熱発色層の熱帯融物質を吸収し、ステイツキング、バイリングを発生しにくくしていることを示している。

多筒ドライヤーで乾燥した普通の原紙を使用した感熱紙で、高い記録速度を得ようすると、あらかじめ原紙をカレンダー処理する必要があり、原紙の密度は0.99/cm³以上となつてしまふが、本発明の原紙を使用すれば、原紙の密度0.99/cm³以下で、高い光学的接触率の原紙が得られ、この原紙を使用することにより、高い記録速度の感熱紙が得られる。

本発明の原紙は、空隙率40%以上、密度0.99/cm³以下で、光学的接触率が10%以上あり、記録速度が高く、ステイツキング、バイリングのない感熱紙が、本発明の原紙の使用により得られる。

透光度及び吸光度も、原紙の感熱融物質吸収能

力取ら、ステイツキング、バイリング防止能力の目安である。本発明の原紙は、光学的接触率ノタ%以上で、なお且つ、透気度が低く、透気度(cc/min)を坪量(g/m^2)で割った値が3以下である。光学的接触率ノタ%を密度 ρ ・ g/cm^3 の多孔ドライヤー乾燥し、スーパー掛けした原紙の透気度を坪量で割った値は、3-3を示す。

また、吸油度は、本発明の原紙が300秒以下に対して、前記のスーパー掛けした原紙は300秒である。

本発明の原紙は、光学的接触率は高いが、透気度、吸油度は低く、やはりステイツキング、バイリング防止能力が優れていることを示している。

透気度はJIS P-8111ノク、吸油度はJIS P-8113ノク(1タヌキ)により測定した値である。

光学的接触率ノタ%の本発明の原紙のベック平滑度はノタ%以下で、この原紙に塗布した感熱紙は、ベック平滑度が300秒以下と低いにも拘らず、ベック平滑度230秒の多孔ドライヤー

乾燥した原紙に塗布したベック平滑度タ00秒の感熱紙より、高速での記録速度が高く、ベック平滑度が必ずしも、記録速度の目安でないことを示している。

感熱紙の平滑性を向上させるため、原紙の平滑性を向上させる一つの方法として、パルプの叩解を進める方法がある。例えば、特開昭58-2919では、パルプのカナダ柳葉渾水度をヨリ0cc以下にして、密度 ρ ・ g/cm^3 以上とした紙を原紙に使用することが記載されている。しかし、叩解を進めることは、原紙の密度を向上させ、空隙率を減少させることであり、ステイツキング、バイリング防止の点からは好ましくない。本発明の原紙は、ヤンキードライヤーへの圧着、乾燥により、平滑性が付与されるため、カナダ柳葉渾水度ヨリ0cc以上の原紙であっても、充分な平滑性が得られる。好ましいカナダ柳葉渾水度は300~400ccである。空隙率を大きくしたい場合には、カナダ柳葉渾水度ヨリ0cc~未叩解であっても光学的接触率ノタ%以上の原紙が得られる。

原紙の光学的接触率はノタ%以上あれば、従来、使用されてきた多孔ドライヤー乾燥原紙よりも記録速度の高い感熱紙が得られるが、高速記録での高い記録速度が要求される場合には、光学的接触率がノタ%以上の原紙を使うことが望ましい。更に好ましくはヨタ%以上の原紙を使うことである。

本発明の原紙は、NBKP、LBKP、NBBP、LBSPなどの木質パルプを使用して抄紙される。また、合成パルプを混抄して原紙の空隙率を増加させることも可能である。クレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂粒子などの顎料、ロジン、アルケニルコハク酸、アルキルケテンダイマー、石油樹脂などのサイズ剤、硫酸バンド、カチオン性ポリマーなどの定着剤を必要に応じて、パルプに添加して抄紙しても良い。また、炭酸カルシウム、合成アルミニウムシリケートなどの顎料、でんぶん、ポリビニルアルコール、SBRラテックスなどの高分子接着剤を透気度を坪量で割った値が3、吸油度が300秒を超えない範囲でサイズプレスなどで塗布しても良い。また、原紙の裏面

に、カーラル防止、感熱発色層の経時変化防止のための塗布液などを塗布しても良い。

ステキヒトサイズ度の秒のサイズ剤無添加の原紙も使用できるが、サイズ剤を添加して、コブサイズ度ノタ~ヨタ/ m^2 にすることが望ましい。ヤンキードライヤーで圧着、乾燥した原紙を、スーパークリンダー、マシンクリンダー、グロスクリンダーなどで処理して、更に光学的接触率を向上させても良い。多孔ドライヤー乾燥した原紙にくらべて、低い密度でも高い光学的接触率が得られる。

本発明でいう感熱塗液とは、水を分散媒とし、感熱発色染料を微粒子分散させたものを言い、具体的には、ポリビニルアルコール水溶液中に、クリスタルバイオレットラクトンの如き電子供与性無色染料と、エヌ・ヨーピス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如き電子受容性化合物を数:クロム以下の微粒子として分散させたものなどがありこれらの製法については、特公昭58-16039、特開昭58-12956等、特開昭58-

メソチ等に記載されている。感熱塗液中に含有される分散粒子は、体積平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。その理由は、一般に感熱発色層は、 \pm ないし $\pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで施工されるとが多く、粗大粒子が含有されると、本発明の原紙を用いても十分な平滑性が得られないからである。

以下実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

本発明により、

- (1) 光学的接触率の高い原紙を使用することにより、熱ヘッドとの密着が良好な感熱発色層を有し、高速記録でも鮮明で濃度の高い記録が可能な感熱記録紙が得られた。
- (2) 光学的接触率の高い原紙を使用することにより、強度のカレンダー処理による原紙および/または感熱紙の平滑化が不要となり、原紙層及び感熱発色層の空隙率が高くなつて、記録濃度が差しにも拘らずステイツキング、バイリング、茹色カブリの発生しない感熱記録紙が得られた。

$2\text{ }\mu\text{m}^2$ 働布し、再度、ヤンキードライヤーに圧着し、水分を多量乾燥し、マシンカレンダーを掛けた。

比較例 1

LBKP 100部をカナダ海軍戸水度 330 cc に溶解して、ロジン1部、硫酸バンド2部を添加して、長綱抄紙機で坪量約 50 g/m^2 の原紙を抄紙した。プレス部を通過した原紙を表面温度 $100\sim130\text{ }^\circ\text{C}$ を多量ドライヤーで水分を多量乾燥し、マシンカレンダーを掛けた。

比較例 2

比較例1の原紙にスーパーカレンダー掛けを行なつた。

実施例及び比較例の原紙に、感熱塗液を塗布した。この感熱紙に感熱記録を行ない、記録濃度を測定した。感熱塗液の製造法、塗布法は以下に述べる。

第1表に原紙の特性、第2表に感熱紙の特性を記載する。実施例1, 2の原紙を使用した感熱紙は、比較例1, 2の原紙にくらべて記録濃度が高

(3) 光学的接触率の高い原紙を製造するために採用したヤンキードライヤー乾燥法は、原紙の水吸伸度も小さくして、塗布時及び熟記録時の光学的接触率の低下を少なくしているため、熱ヘッドとの密着が良好な感熱発色層を有する感熱紙が得られた。

以下、実施例について説明する。

実施例 1

LBKP 100部をカナダ海軍戸水度 330 cc に溶解して、ロジン1部、硫酸バンド2部を添加して、長綱抄紙機で坪量約 50 g/m^2 の原紙を抄紙した。プレス部を通過した原紙のワイヤ面を表面温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ のヤンキードライヤーに圧着し、水分を多量乾燥し、マシンカレンダーを掛けた。

実施例 2

実施例1と同様にして製造した原紙に、炭酸カルシウム100部と酸化でんぶん50部よりなる塗布液をビルブレードコーナーで、感熱塗液が塗布されるヤンキードライヤー圧着面に固型分で $2\text{ }\mu\text{m}^2$

く、ドット再现性が劣れていた。また、比較例2の原紙を使用した感熱紙が、ステイツキングをおこすのに対して、実施例1, 2の原紙を使用した感熱紙は、ステイツキングを全くおこさなかつた。
感熱塗液の製造法

クリスタルバイオレットラクトン2.0Kgを10モリビニアルコール(ケン化度 $\alpha=0.75$ 混合度 $\kappa=0.0$)水溶液とともに300モールミル中で一昼夜分散した。同様に $\alpha=2.0$ ビス(4-ヒドロキシブエニル)プロパン2.0Kgを10モリビニアルコール水溶液とともに300モールミル中で一昼夜分散した。両分散液を、クリスタルバイオレットラクトンと $\alpha=2.0$ ビス(4-ヒドロキシブエニル)プロパンの比が $1:5$ 重量比となるように混合し、さらに混合液2.0Kgに対し、 2 g/m^2 の感熱性炭酸カルシウムを添加、十分に分散させて塗液とした。

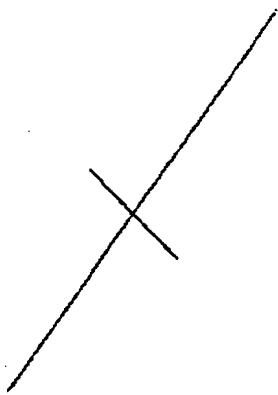
感熱塗液の塗布法

エアーナイフコーナーで原紙の片面に固型分で $2\text{ }\mu\text{m}^2$ になるように塗布し、 $10\text{ }^\circ\text{C}$ の熱風

ドライヤー内で乾燥し、マレンカレンダーを掛けた。実施例1, 2の原紙は、サンキードライヤーを圧着した面に、比較例1, 2の原紙はフェルト面に透度を散布した。

感熱紙の記録法

記録速度1ドット当たり2ミリ秒、記録密度主走査方向1ドット/mm、副走査方向1ドット/mm、熱ヘッドのエネルギー約0.5ミリワール/mm²でペタ発色を行なった。記録速度は610 nmの反射率を測定した。



第2表 感熱紙の特性

使用原紙	記録速度	ドットの判定性 スティックイング	水吸性度 ヨコ(横)	ペック平滑度 (sec.)
実施例1	1.30	なし	1.93	1.90
実施例2	1.36	なし	1.96	3.97
比較例1	0.82	なし	0.80	1.93
比較例2	0.95	あり	0.94	9.00

第3表 原紙の特性

原紙	押量 (g/m ²)	厚味 (μ)	密度 (g/cm ³)	光学的密度 接触測定	水吸性度 ヨコ(横)	透光度 坪/墨	吸油量 (ml/g)	ペック平 滑度(sec.)
実施例1	3.1~3.4	7.0	0.174	0.6~1.1	1~4.0	0~2.5	1.0	9.3
実施例2	3.4~3.6	7.0	0.177	3.7~4.7	1~6.3	0~3.4	1.9	17.5
比較例1	3.0~3.6	4.2	0.173	4~5.2	2~6.3	0~3.7	3.6	1.2
比較例2	5.0~5.3	5.3	0.173	2~7.4	2~8.0	2~4.5	3.80	7.20

手続補正書(方式)

昭和58年9月17日

特許庁長官 鳥田幸衛 殿

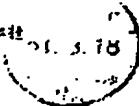
1. 事件の表示 昭和56年特願第169035号
2. 発明の名称 感熱記録紙
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名称(520)富士写真フィルム株式会社
代表者 大西貢



連絡先 〒106 東京都港区西新宿2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話(406) 2288

4. 確正指令書の日付 昭和58年2月4日

特開昭58- 69091(7)

5. 確正の対象 明細書

6. 確正の内容

明細書の修正（内容に変更なし）を提出致します。